

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 44 10 711 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/24

⑳ Aktenzeichen: P 44 10 711.0-45
㉑ Anmeldetag: 28. 3. 94
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 9. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦② Erfinder:

Quadakkers, Willem J., Dr., Wijnandsrade, BE;
Baumanns, Ferdinand, 52477 Alsdorf, DE; Nickel, H.,
Prof., 52428 Jülich, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	42 42 570 A1
EP	04 46 680 A1
EP	03 38 823 A1

⑤④ Metallische bipolare Platte für HT-Brennstoffzellen und Verfahren zur Herstellung desselben

⑤⑦ Aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehende metallische bipolare Platten für HT-Brennstoffzellen haben im Bereich ihrer Gasleitflächen aluminiumangereicherte Oberflächenschichten, deren Schichtdicke zweckmäßigerweise bei 20 bis 200 µm, insbesondere 50 bis 100 µm liegt. Als chromoxidbildende Legierung werden Cr-, Cr-Ni- oder Cr-Fe-Legierungen bevorzugt, insbesondere eine Chrom-Basis-Legierung wie Cr-5Fe-1Y₂O₃ oder eine Eisen-Basis-Legierung wie ferritischer Stahl mit 20 bis 35 Gew.-% Cr. Die Oberflächenkontur der bipolaren Platte umfaßt insbesondere durch Stege (2) mit Elektrodenkontakt voneinander getrennte Kanäle (4), deren gasleitende Flächen (3) Al-Anreicherungsschichten aufweisen. Zur Herstellung solcher bipolaren Platten wird die Oberfläche der vorgefertigten Platten insbesondere durch Alitieren mit Aluminium in gewünschter Tiefe angereichert und danach die Aluminiumanreicherungsschicht von den Elektrodenkontaktflächen, insbesondere durch Abschleifen, wieder entfernt.

DE 44 10 711 C 1

DE 44 10 711 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine metallische bipolare Platte für HT-Brennstoffzellen.

Die HT-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell — SOFC) bietet die Möglichkeit der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie: Der Brennstoff (H_2 , CH_4 , CO , etc.) wird von dem Oxidationsmittel (O_2 , Luft) durch einen sauerstoffleitenden Feststoffelektrolyten (Y -stabilisiertes ZrO_2) getrennt. Bei Betriebstemperatur der Zelle ($\sim 950^\circ C$) werden Sauerstoffionen von der Kathodenseite durch den Elektrolyten geleitet, die an der Anode mit dem Brennstoff reagieren. Wegen des Ladungsausgleichs fließt ein Elektronenstrom in gleicher Richtung.

Damit die genannten Reaktionen mit genügend hohen Umsätzen ablaufen können, muß der Elektrolyt mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet sein. Im allgemeinen besteht die Anode (Brennstoffseite) aus einem Ni/ZrO_2 -Cermet, die Kathode (Sauerstoffseite) aus $LaMn$ -Perowskit.

Die Spannung, die an einer Einzelzelle abgegriffen werden kann, ist recht niedrig ($< 1V$). Um die SOFC-Technik für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen daher mehrere Zellen zusammengeschaltet werden. Daher ist noch eine weitere Zellkomponente nötig: die bipolare Platte (bzw. der Interkonnektor). Im Gegensatz zu dem Elektrolyten und den Elektroden, die größenordnungsmäßig $100 \mu m$ dick sind, ist die bipolare Platte bei den heute diskutierten SOFC-Konzepten einige Millimeter dick und bildet bei den meisten Konzepten nicht nur das gaszuleitende Verbindungsglied zwischen den Einzelzellen, sondern auch die tragende Komponente der Zelle, (z. B. EP 0338 823 A1).

Bei den avisierten Betriebstemperaturen ($\sim 950^\circ C$) muß die bipolare Platte daher u. a. folgende Eigenschaften besitzen:

1. ausreichende mechanische Festigkeit;
2. Gasdichtigkeit;
3. einfache (kostengünstige) Herstellbarkeit;
4. thermische Ausdehnung, ähnlich wie die keramischen Elektrodenmaterialien;
5. gute elektrische Leitfähigkeit;
6. Korrosionsbeständigkeit in dem oxidierenden Gas (Luft) und dem Brennstoff (H_2O/H_2);
7. Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien.

Zur Zeit werden zwei Werkstoffgruppen als Bipolarplattenmaterial diskutiert: Keramiken auf $LaCrO_3$ -Basis und metallische HT-Werkstoffe. Letztere werden neuerdings wegen besserer Zähigkeit, besserer elektrischer Leitfähigkeit und leichterer Bearbeitbarkeit favorisiert. Aufgrund der geforderten Heißgas-Korrosionsbeständigkeit kommen nur Cr_2O_3 - oder Al_2O_3 -bildende HT-Werkstoffe in Frage. Dabei scheiden Legierungen auf $NiCr$ - oder $NiCrAl$ -Basis wegen des zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\approx 20 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ im Vergleich zu $\approx 10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ für Elektrolyt/Elektroden) nach dem heutigen Kenntnisstand im allgemeinen aus.

Für die derzeitigen SOFC-Konzepte werden insbesondere zwei Typen von potentiell geeigneten Legierungen diskutiert:

- 1) $FeCrAl$ -(ODS = oxiddispersionsverfestigte)-Legierungen (Typische Zusammensetzung in Gew.-%: Fe -Basis, $20Cr$, $5Al$, $0,5Y_2O_3$), die bei HT-Einsatz schützende Al_2O_3 -Deckschichten bilden.

- 2) Cr -Basis (ODS = oxiddispersionsverfestigte)-Legierungen (Typische Zusammensetzung: Cr -Basis, $5Fe$, $1Y_2O_3$), die bei HT-Einsatz Cr_2O_3 -Schichten bilden.

Von diesen zeigen die Legierungen unter 1 wegen der korrosionshemmenden Eigenschaften der sich bildenden Al_2O_3 -Deckschichten mit sehr langsamem Schichtwachstum eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit, jedoch treten durch diese Schichtbildung gewisse Probleme durch Erhöhung des Übergangswiderstandes an den Kontaktstellen zwischen bipolarer Platte und Elektrode auf.

Die Legierungen unter 2 haben den großen Vorzug geringer Wärmeausdehnungskoeffizienten, jedoch neigen die sich relativ rasch bildenden dickeren Cr_2O_3 -Schichten zum Abplatzen, so daß der Gasfluß in den Gaskanälen bei Langzeitbetrieb beeinträchtigt werden kann.

Im übrigen wird als "Verbindungsmaterial" für Festoxid-Brennstoffzellen in der DE 42 570 A1 eine Mischung aus $CrNi$ -Legierung und 50 bis 85 Gew.-% (bezogen auf die Mischung) Oxidkeramik angegeben, die insbesondere aus Siliciumoxid oder Aluminiumoxid bestehen soll und zur Einstellung des thermischen Expansionskoeffizienten dient, spezielle Ausführungsdetails und deren mögliche Verhaltensweisen als bipolare Platte sind jedoch nicht zu entnehmen.

Ziel der Erfindung ist daher eine bipolare Platte für HT-Brennstoffzellen, die trotz hervorragender Korrosionsbeständigkeit und angepaßter Wärmeausdehnung weder Probleme am Elektrodenkontakt noch hinsichtlich des Gasflusses zeigt.

Die zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße bipolare Platte besteht aus einer chromoxidbildenden Legierung mit einer aluminiumangereicherten Oberflächenschicht im Bereich der Gasleitflächen.

Weitere Besonderheiten der Erfindung ergeben sich aus den Patentansprüchen.

Anhand von Versuchen mit Bipolarplattenmaterialien wurde festgestellt, daß sich bei den üblichen Betriebstemperaturen von HT-Brennstoffzellen auf Cr -Legierungen Chromoxidschichten bilden, die bei den erhöhten Temperaturen ($\sim 950^\circ C$) eine genügende elektrische Leitfähigkeit besitzen, so daß am Übergang — bipolare Platte-Elektrode keine Stromleitungsprobleme auftreten.

Durch Verwendung einer chromoxidbildenden Legierung für die bipolare Platte wird mithin ein besonders gutes mechanisches Verhalten wegen der geringen Wärmeausdehnung des Materials und eine problemlose Kontaktierung mit den Elektroden erreicht. Die erfindungsgemäß vorgesehene Aluminiumanreicherung an der Oberfläche der Gasleitflächen (insbesondere Innenflächen der Gaskanäle) bringt selektiv in diesem Bereich die guten korrosionsmindernden Eigenschaften der langsam wachsenden Al_2O_3 -Schichten.

Als Bipolarplattenmaterialien kommen Chrom-, $NiCr$ -, $FeCr$ - oder Chrom-Nickel-Legierungen in Betracht, besonders bevorzugt werden jedoch Chrom-Eisen-Legierungen. Die Aluminiumanreicherungsschicht sollte eine Dicke zwischen 20 und $200 \mu m$, insbesondere 50 bis $100 \mu m$, haben.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen noch besser verständlich werden. Es zeigen schematisch

Fig. 1 einen Schnitt durch eine zwischen Anode und

Kathode angeordnete bipolare Platte;

Fig. 2 einen Ausschnitt der in Fig. 1 gezeigten bipolaren Platte bei der Herstellung;

Fig. 3 die Stapelfolge von bipolaren Platten mit dazwischen befindlichen Elektroden und Festelektrolyt.

Das in Fig. 3 gezeigte Schema entspricht einer Brennstoffzelle bekannter Ausführungsart mit Flachzellenstapeln (die zur Veranschaulichung in auseinandergekommener Form dargestellt sind).

Fig. 1 zeigt die bipolare Platte 1 aus einer Cr-Basis-Legierung (z.B. Cr-5Fe-1Y₂O₃; Zusätze in Gew.-%) oder (für $t \leq 900^\circ\text{C}$) aus einer hochchromhaltigen Fe-Basislegierung (z.B. ferritischem Stahl mit 20–35 Gew.-% Cr). Die typische Form (Platte von einigen Millimetern Dicke mit Gaskanälen) kann nach herkömmlicher Art durch zerspanende Bearbeitung eines Blechmaterials hergestellt werden oder mittels einer endkontur-nahen Fertigung (near-net-shape Verfahren) nach pulvermetallurgischen Methoden (MIM, WPP). Die Stege 2 auf der Platte, die die Seitenwände 3 der Gaskanäle 4 bilden, werden zunächst geringfügig höher gefertigt, als in der Endform wünschenswert ist, um der abschließenden Abtragung der Al-Anreicherungsschichten auf den Elektrodenkontaktflächen der Stege (Stirnflächen) Rechnung zu tragen.

Die so vorgefertigte bipolare Platte wird einem konventionellen Alitierungsvorgang unterzogen. Dazu wird die Platte in einem Pulvergemisch aus einem Inertmaterial (z.B. Al₂O₃, 90 Gew.-%), einem Chlorid/Fluorid-Aktivator (z.B. NaCl oder NH₄Cl, 5 Gew.-%) und Al-Pulver (5 Gew.-%) bei erhöhter Temperatur (600–1360°C) unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Argon) ausgelagert. Typische Alitierbedingungen wären 3h bei 1000°C.

Dabei entsteht auf den Oberflächen der Platte (Stirnflächen der Stege und Innenfläche bzw. Wände der Gaskanäle) eine Al-angereicherte Zone. Bei Vorliegen einer Cr-Basis-Legierung bilden sich z.B. intermetallische Phasen vom Typ Cr₃Al₈ oder Cr₄Al₉.

Für die Anreicherung der Oberfläche mit Al können unterschiedliche Alitertechniken oder auch andere Methoden angewandt werden, falls dies aus verfahrenstechnischen Gründen erwünscht wäre, z.B. CVD oder PVD.

Durch eine einfache großflächige mechanische Bearbeitung (z.B. Schleifen) wird diese Al-angereicherte Schicht von der Stirnfläche der Stege entfernt, deren anfängliche Überdimensionierung (A+B) der Dicke (B) des abzuschleifenden Materials gerecht wird, die größer sein soll als die Eindringtiefe des Aluminiums in der Al-angereicherten Zone.

Somit erreicht man, daß die bipolare Platte in der Endkontur auf den Stirnflächen 5 der Stege die Zusammensetzung des Grundmaterials aufweist (z.B. Cr-Basis- oder FeCr-Basis-Legierung), während auf den "Wänden" 3 der Gaskanäle eine Al-reiche Schicht vorliegt. Bei Betriebsbedingungen ($\sim 950^\circ\text{C}$ in Luft/O₂ bzw. in H₂/H₂O oder in anderen Brennstoffgemischen) bildet die so hergestellte bipolare Platte auf der Oberfläche der Stege (d.h. an den Kontaktstellen mit den Elektroden) die gewünschte Schicht auf Cr₂O₃-Basis, während auf den Wänden der Gaskanäle Al₂O₃ entsteht.

Oberflächenschicht im Bereich der Gasleitflächen (3) besteht.

2. Bipolare Platte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Al-angereicherten Oberflächenschicht 20 bis 200 µm beträgt.

3. Bipolare Platte nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Al-angereicherten Oberflächenschicht 50–100 µm beträgt.

4. Bipolare Platte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenkontur aus durch Stege (2) voneinander getrennten Kanälen (4) mit gasleitenden Kanalinnenflächen (3) und die Elektrode(n) kontaktierenden Stegobersflächen (5) besteht, bei der nur die Kanalinnenflächen (3) Al-Anreicherungsschichten aufweisen.

5. Bipolare Platte nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die chromoxidbildende Legierung eine Chrom- oder eine Chrom-Nickel- oder Chrom-Eisen-Legierung ist.

6. Bipolare Platte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bipolarplattenmaterial aus einer Chrom-Basis-Legierung, insbesondere Cr-5Fe-1Y₂O₃ (Zusätze in Gew.-%) oder einer Eisen-Basis-Legierung, insbesondere ferritischem Stahl mit 20–35 Gew.-% Chrom, als chromoxidbildende Legierung besteht.

7. Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte nach einem der vorangehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen einer im wesentlichen vorgefertigten bipolaren Platte mit Aluminium in der gewünschten Tiefe anreichert und danach die Aluminiumanreicherungsschicht von ihren Elektrodenkontaktflächen wieder entfernt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen durch Alitieren mit Aluminium anreichert.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Beschichten mit Al eine vorgefertigte bipolare Platte mit um die Al-Eindringsschicht erhöhten Elektrodenkontaktflächen verwendet, die anschließend zur Entfernung dieser Schicht abgeschliffen werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Metallische bipolare Platte (1) für HT-Brennstoffzellen dadurch gekennzeichnet, daß das Bipolarplattenmaterial aus einer chromoxidbildenden Legierung mit einer aluminiumangereicherten

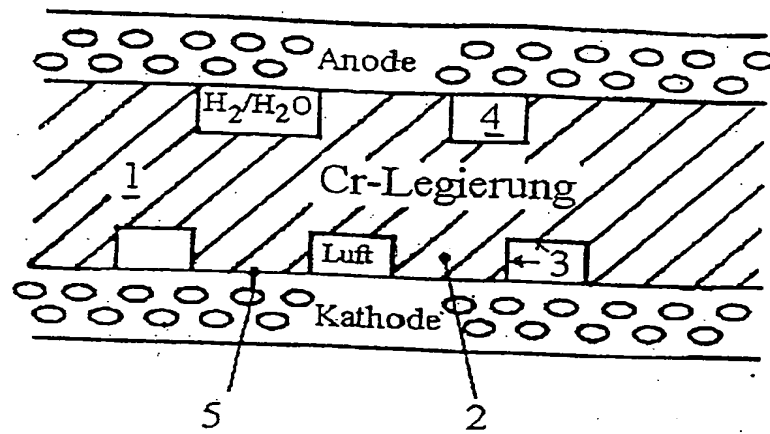


Fig. 1

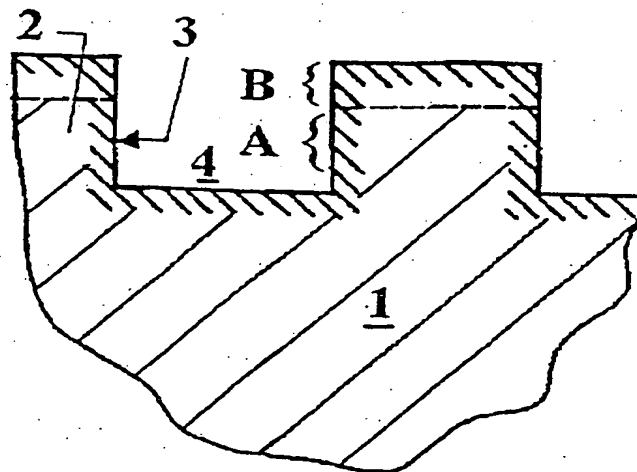


Fig. 2

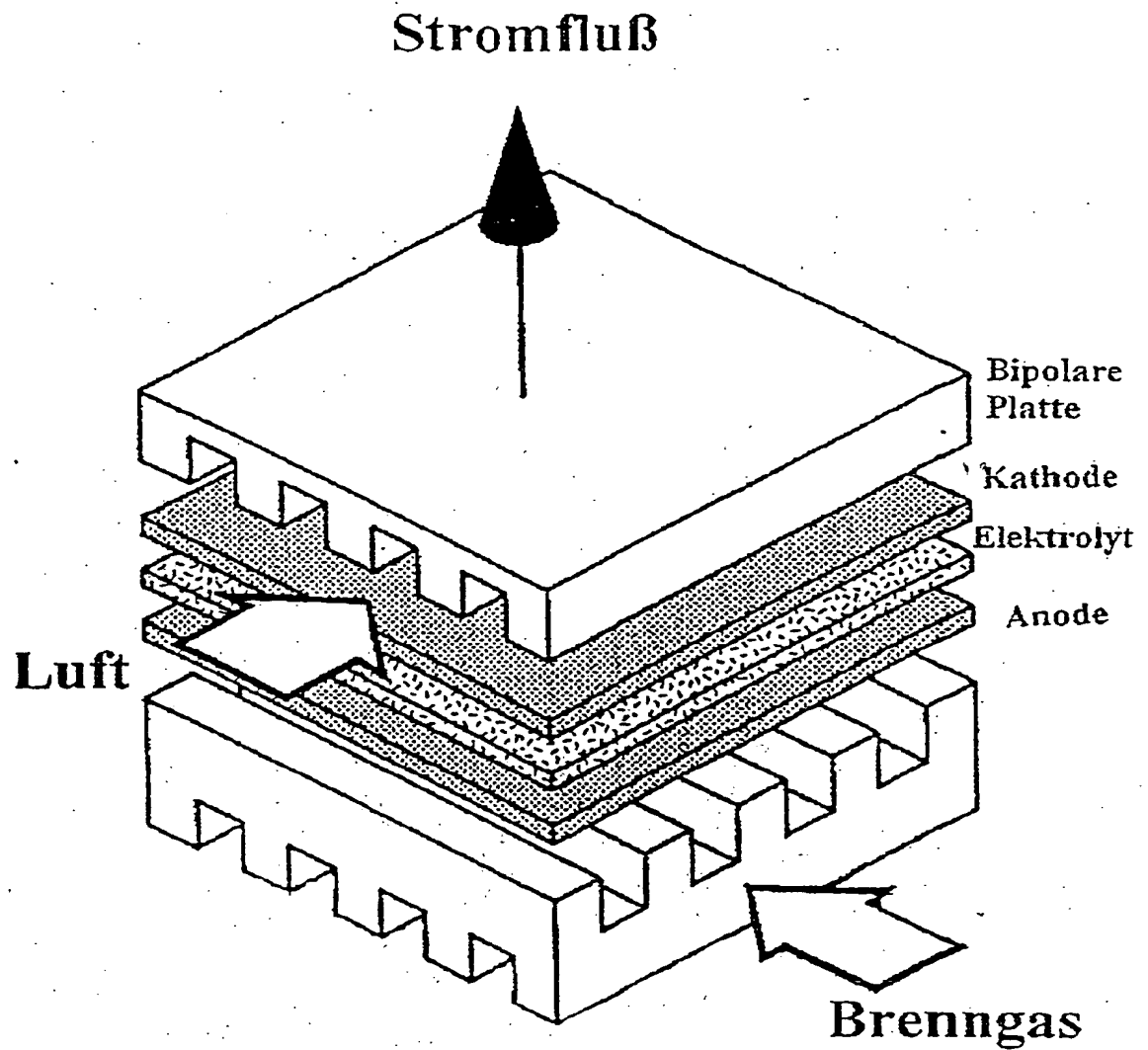


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.